

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP2002053761
Publication date: 2002-02-19
Inventor(s): MOTAI MASAOKI; MITAMURA KENJI
Applicant(s): DSMJSR ENGINEERING PLASTICS KK
Requested Patent: ☐ JP2002053761
Application Number: JP20000240110 20000808
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/12; C08K3/00; C08K3/22; C08K7/04; C08L27/16; C08L101/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition having high mechanical strength, excellent sliding properties and low water absorption properties, and even if a molding formed from the composition is left under a high humidity environment, retaining the initial mechanical strength at a high proportion thereof, and the molding having an excellent dimensional stability.

SOLUTION: The thermoplastic resin composition comprises (A) 70-99.99 pts.wt. of a thermoplastic resin having a melting point of ≥ 200 deg.C, and (B) 30-0.01 pts.wt. of a fluorine-containing polymer having a melting point of 100-200 deg.C. Further, the composition comprises preferably per 100 pts.wt. of the sum of the components (A) and (B), (C) 5-300 pts.wt. of an inorganic filler. Furthermore, the composition comprises more preferably per 100 pts.wt. of the sum of the components (A), (B) and (C), (D) 5-70 pts.wt. of a flame retardant and (E) 0-50 pts.wt. of a flame-retardant auxiliary.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-53761
(P2002-53761A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/22		3/22	
7/04		7/04	
C 0 8 L 27/16		C 0 8 L 27/16	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-240110(P2000-240110)

(22) 出願日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(71) 出願人 598025544

ディーエスエム ジェイエスアール エン
ジニアリング プラスチックス株式会社
東京都港区新橋6-14-5

(72) 発明者 局渡 政明

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 三田村 賢治

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度が高く、撓動性に優れているとともに、吸水性が低く、これにより形成される成形品を高湿度環境下に放置しても、初期の機械的強度を高い割合で保持し、当該成形品の寸法安定性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 融点が200℃以上である熱可塑性樹脂70～99.99重量部と、(B) 融点が100～200℃であるフッ素含有ポリマー30～0.01重量部とを含有することを特徴とする。また、前記(A)成分と前記(B)成分との合計量100重量部に対して、(C) 無機充填材5～300重量部を含有することが好ましい。また、前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分との合計量100重量部に対して、(D) 難燃剤5～70重量部と、(E) 難燃助剤0～50重量部とを含有することが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 融点が200℃以上である熱可塑性樹脂70～99.99重量部と、(B) 融点が100～200℃であるフッ素含有ポリマー30～0.01重量部とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記(A)成分の融点が270℃以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記(A)成分と前記(B)成分との合計量100重量部に対して、(C)無機充填材5～300重量部を含有する請求項1または請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分との合計量100重量部に対して、(D)難燃剤5～70重量部と、(E)難燃助剤0～50重量部とを含有する請求項1乃至請求項3の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、吸水性が低く、高湿度環境下に放置したときの機械的強度の保持率が高く寸法安定性にも優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド4,6樹脂(ナイロン4,6樹脂)などのナイロン樹脂は、曲げ弾性率や引張強度などの機械的強度が高く、耐熱性などの熱的性質、電気的性質、摺動性、成形加工性に優れることから、電気・電子部品、車輛部品、各種機器、雑貨などの幅広い分野に利用されている。

【0003】然るに、単位構造中にアミド結合を有するナイロン樹脂は吸水性があり、吸水によって、当該ナイロン樹脂からなる成形品の寸法が変化したり、機械的強度が低下したりする。特に、アミド結合の含有率の高いナイロン4,6樹脂は、ナイロン樹脂の中でも、吸水率の高い樹脂に位置付けられている。このため、吸水率の低い樹脂組成物の提供が望まれている。

【0004】近年、電気・電子工業の分野では、製品の小形化や生産性の向上に伴い、コネクタ、スイッチ、リレー、コイルボビン等の樹脂系電子部品を、表面実装方式(Surface-Mount Technology方式)によって、プリント基板上にハンダ付けする方法が採用されるようになってきている。ここで、「表面実装方式」とは、プリント印刷された配線基板上に、クリーム状のハンダを介して電子部品を載せた後、当該配線基板を、加熱炉(リフロー炉)内を通過させることによってハンダを溶かして、配線基板上に電子部品を固定する実装方式をいう。この表面実装方式は、配線基板のスルーホールに電子部品のリード線を通し、電子部品を装着する面とは反対側の面に直接ハンダ付け(フリーソルダリングまたはウェーブソルダリング)を行う従来の

挿入実装方式(リードスルー方式)とは異なる。

【0005】しかしながら、従来公知の樹脂材料から構成される電子部品を、表面実装方式を適用して配線基板上に固定(ハンダ付け)する場合において、当該電子部品を載置した配線基板がリフロー炉内を通過する際に当該電子部品の表面にプリスター(ふくれ)が生じ、得られる製品の商品価値が著しく減殺されてしまう、という問題がある。このため、表面実装方式に供される電子部品を構成する樹脂材料として、リフロー炉内でハンダ付けを行う際の耐プリスター性(以下、単に「耐プリスター性」ともいう。)に優れた樹脂材料の開発が望まれている。

【0006】このプリスターが発生する原因およびメカニズムについては、未だ十分に解明されていないが、当該電子部品を構成する樹脂材料中に存在する水分が一要因と考えられる。従って、電子部品を構成する樹脂材料の耐プリスター性を向上させる観点からも、当該樹脂材料の吸水性は低いことが望ましい。

【0007】一方、1,9-ノナンジアミンとテレフタル酸とを重縮合して得られるポリアミド樹脂(以下、「ポリアミド9,T樹脂」ともいう。)は、高い機械的強度(引張り強さ、曲げ強さ)および良好な耐熱性を有しており、良好な耐プリスター性を発現できるものと考えられ、表面実装方式の用途への展開が期待される。しかしながら、ポリアミド9,T樹脂は、摺動性に劣るという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、機械的強度が高く、摺動性に優れているとともに、吸水性が低く、これにより形成される成形品を高湿度環境下に放置しても、初期の機械的強度を高い割合で保持し、当該成形品の寸法安定性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)融点が200℃以上である熱可塑性樹脂70～99.99重量部と、(B)融点が100～200℃であるフッ素含有ポリマー30～0.01重量部とを含有することを特徴とする。

【0010】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、下記の形態が好ましい。

(1) 前記(A)成分の融点が270℃以上であること。

(2) 前記(A)成分と前記(B)成分との合計量100重量部に対して、(C)無機充填材5～300重量部を含有すること。

(3) 前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分との合計量100重量部に対して、(D)難燃剤5～70重量部と、(E)難燃助剤0～50重量部とを含有

すること。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。

<(A)成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する(A)成分は、融点が200℃以上である熱可塑性樹脂からなる。

【0012】(融点)(A)成分を構成する熱可塑性樹脂は、融点(T_m)が200℃以上のポリマーであり、好ましくは結晶性ポリマーである。この熱可塑性樹脂の融点(T_m)は250℃以上であることが好ましく、更に好ましくは270℃以上とされる。熱可塑性樹脂の融点(T_m)が200℃未満であると、得られる樹脂組成物により構成される電子部品を、表面実装方式によって、プリント基板上にハンダ付けする際に、当該樹脂組成物が溶融してしまうおそれがある。

【0013】本発明において、熱可塑性樹脂の「融点」とは、示差熱量分析装置(DSC)によって測定される融解のピーク温度をいい、具体的には、下記の方法により測定された温度をいう。

【0014】〔測定方法〕DSCを用い、30℃より、20℃/分の割合で昇温したときの融解の発熱ピークを検出し、そのピークトップ温度を融点とする。

【0015】(A)成分を構成する好適な熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、液晶ポリマーなどを挙げることができ、これらのうち、ポリアミド樹脂が特に好ましい。これらは、単独または2種以上を組み合わせ、(A)成分を構成することができる。

【0016】(ポリアミド樹脂)(A)成分を構成するポリアミド樹脂としては、単位構造中にアミド結合(—NHCO—)を有するポリマーであって、例えば、ラクタム類を開環重合させて得られるポリマー、アミノカルボン酸を重合縮合させて得られるポリマー、ジアミンとジカルボン酸とを重合縮合させて得られるポリマーなどが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は、単独または2種以上を組み合わせ、(A)成分を構成することができる。

【0017】ポリアミド樹脂を得るために、ジカルボン酸との重合縮合に供されるジアミンとしては、脂肪族系ジアミン類、芳香族系ジアミン類、脂環族系ジアミン類が挙げられる。

【0018】脂肪族系ジアミン類としては、炭素数3～18の直鎖状のまたは側鎖を有するジアミンを使用することができる。その具体例としては、1,3-トリメチレンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,7-ヘプタメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、2-メチル-1,8-オクタジレンジアミン、1,9-ノナメチレンジアミン、1,10-

-デカメチレンジアミン、1,11-ウンデカンメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、1,13-トリデカメチレンジアミン、1,14-テトラデカメチレンジアミン、1,15-ペンタデカメチレンジアミン、1,16-ヘキサデカメチレンジアミン、1,17-ヘプタデカメチレンジアミン、1,18-オクタデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等が挙げられ、これらは、単独または2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0019】芳香族系ジアミン類としては、分子中に少なくとも1つのフェニレン基を有する炭素数6～27のジアミンを使用することができる。その具体例としては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジ(m-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジ(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ベンジジン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン、2,4-ジアミノトルエン、2,2'-ジメチルベンジジン等が挙げられ、これらは、単独または2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0020】脂環族系ジアミン類としては、分子中に少なくとも1つのシクロヘキシレン基を有する炭素数4～15のジアミンを使用することができる。その具体例としては、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンメタン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシレンプロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-ジシクロヘキシレンメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン等が挙げられ、これらは、単独または2種以上を組み合わせ、使用することができる。

【0021】ポリアミド樹脂を得るために、ジアミンとの重合縮合に供されるジカルボン酸としては、脂肪族系ジカルボン酸類、芳香族系ジカルボン酸類、脂環族系ジカ

ルボン酸類を挙げることができる。

【0022】脂肪族系ジカルボン酸類としては、炭素数2～18の飽和または不飽和のジカルボン酸を使用することができる。その具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、アラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0023】芳香族系ジカルボン酸類としては、分子中に少なくとも1つのフェニレン基を有する炭素数8～15のジカルボン酸を使用することができる。その具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、メチルテレフタル酸、ビスフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビスフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。さらに、得られる樹脂組成物の熔融成形が可能な範囲内で、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸を使用することもできる。

【0024】ポリアミド樹脂を得るための重縮合に供されるアミノカルボン酸としては、炭素数4～18のアミノカルボン酸を挙げることができる。その具体例としては、4-アミノ酪酸、6-アミノヘキサン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸等が挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】ポリアミド樹脂を得るために、開環重合に供されるラクタム類の具体例としては、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム、ε-エナントラクタム、η-カプリルラクタム等が挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0026】(A)成分を構成するポリアミド樹脂を得るための好ましい原料としては、ε-カプロラクタム(ナイロン6)、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(ナイロン6, 6)、1, 4-テトラメチレンジアミン/アジピン酸(ナイロン4, 6)、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/ε-カプロラクタム、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/アジピン酸、1, 9-ノナメチレンジアミン/テレフタル酸、1, 9-ノナメチレンジアミン/テレフタル酸/

ε-カプロラクタム、1, 9-ノナメチレンジアミン/1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/アジピン酸、m-キシリレンジアミン/アジピン酸が挙げられ、特に好ましくは、1, 4-テトラメチレンジアミン/アジピン酸(ナイロン4, 6)、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/ε-カプロラクタム、1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/アジピン酸、1, 9-ノナメチレンジアミン/テレフタル酸、1, 9-ノナメチレンジアミン/テレフタル酸/ε-カプロラクタム、1, 9-ノナメチレンジアミン/1, 6-ヘキサメチレンジアミン/テレフタル酸/アジピン酸からなるポリアミド樹脂が挙げられ、1, 4-テトラメチレンジアミン/アジピン酸(ナイロン4, 6)が最も好ましい。

【0027】(ポリエステル樹脂)(A)成分を構成するポリエステル樹脂としては、炭素数2～6のジオールと、芳香族系ジカルボン酸類とを重縮合させて得られるポリマーなどが挙げられる。かかるジオールとしては、エチレングリコール、ブタンジオールが好ましい。また、芳香族系ジカルボン酸類としては、ポリアミド樹脂を得るために使用されるものとして例示した化合物を全て使用することができ、これらのうち、テレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

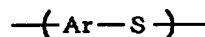
【0028】(A)成分を構成するポリエステル樹脂を得るための好ましい原料としては、ブタンジオール/テレフタル酸、エチレングリコール/テレフタル酸であり、特に好ましくは、エチレングリコール/テレフタル酸である。

【0029】(ポリアリレーンスルフィド樹脂)(A)成分を構成するポリアリレーンスルフィド樹脂としては、下記一般式(I)で示される構造単位を主成分とするポリマーを挙げることができる。

【0030】

【化1】

一般式(I)



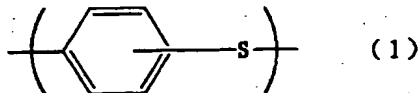
(式中、Arは芳香族基を示す。)

【0031】上記一般式(I)において、「Ar」で表される芳香族基としては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、2, 6-ナフタレン基、4, 4'-ビフェニレン基、p, p'-ビベンジル基、およびこれらの核置換体を例示することができる。

【0032】(A)成分を構成する好ましいポリアリレーンスルフィド樹脂としては、下記式(1)で示される構造単位を主成分とするポリフェニレンサルファイドを挙げることができ、ポリ-p-フェニレンサルファイドが特に好ましい。

【0033】

【化2】

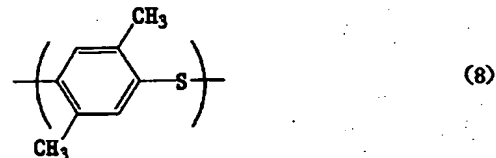
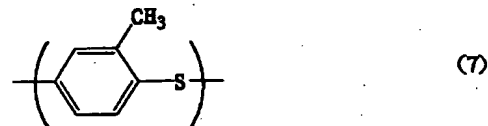
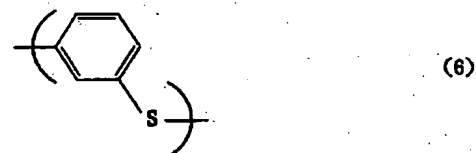
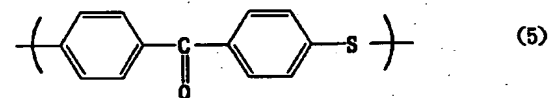
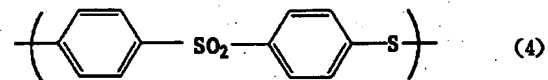
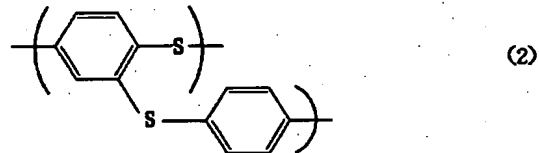


【0034】このポリ-p-フェニレンサルファイドにおけるp-フェニレン核構造単位の含有割合としては、70モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは90モル%以上とされる。ポリ-p-フェニレンサルファイドは、公知の方法で得られたものを用いることができ、一般的には、特公昭45-3368号公報などに記載の製造方法によって得られる比較的分子量の低い重合体、特公昭52-12240号公報などに記載の製造方法によって得られる本質的に線状で高分子量の重合体等が用いられる。また、前記特公昭45-3368号公報に記載の製造方法で得られた重合体を、酸素雰囲気下で加熱することによって、または、過酸化物等の架橋剤を添加して加熱することによって、高重合化してから用いることもできる。

【0035】ポリ-p-フェニレンサルファイドの中でも、本質的に線状で比較的高分子量の重合体や、線状のものを部分的に架橋したものが好ましく用いられる。また、ポリ-p-フェニレンサルファイドは、その繰り返し単位の30モル%未満を下記式(2)～(8)で示される構造単位で構成することも可能である。

【0036】

【化3】



【0037】ポリアリーレンスルフィド樹脂の好ましい溶融粘度は、通常、100～10,000ポイズ(31.0℃、剪断速度1,000sec⁻¹)である。

【0038】(液晶ポリマー)(A)成分を構成する液晶ポリマーとしては、p-ヒドロキシ安息香酸を必須成分とする原料を、窒素雰囲気下において、加熱溶融し重縮合することによって得られる(共)重合体を挙げることができる。液晶ポリマーを得るために使用する原料の構成成分としては、下記式(9)で表される構造単位を有するジオール、式(10)で表される構造単位を有するジカルボン酸、m-オキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸等の芳香族オキシカルボン酸、p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸等を挙げることができる。これらの液晶ポリマーは、単独でまたは2種以上を組み合わせ(A)成分を構成することができる。

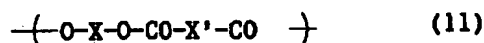
【0039】下記式(9)で表される構造単位を有するジオールと、下記式(10)で表される構造単位を有するジカルボン酸とを併用する場合、得られる液晶ポリマー中においては、当該ジオールに由来する構造単位と、当該ジカルボン酸に由来する構造単位とがランダムに存

在することになる。また、下記式(11)で表される構造単位を有する化合物を、原料の構成成分の一つとして添加しても、得られる液晶ポリマーの基本的な性能は変

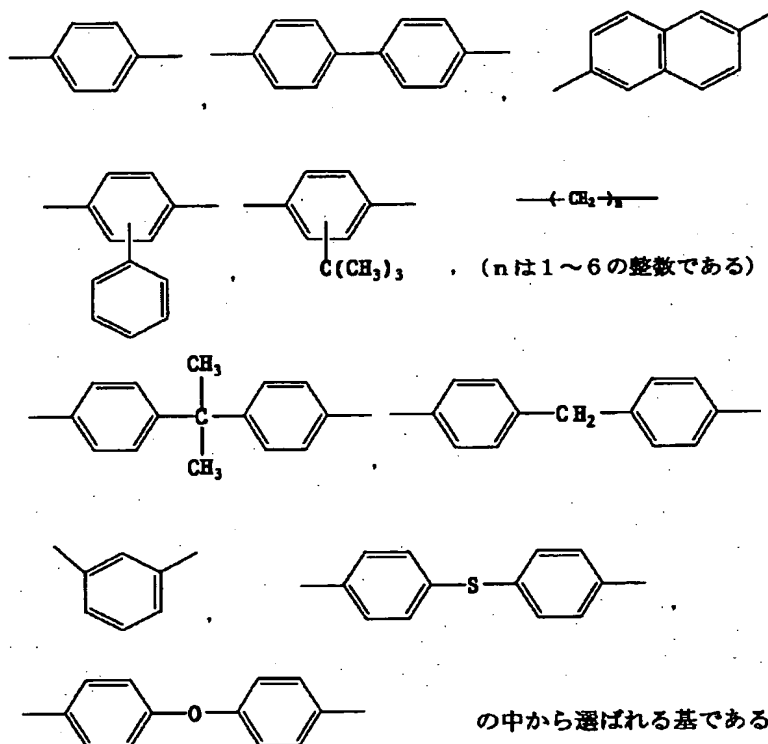
わらず、なんら差し支えもない。

【0040】

【化4】



(ここで、XおよびX' は、互いに同一または異なる



【0041】<(B)成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する(B)成分は、融点が100～200℃であるフッ素含有ポリマーからなる。フッ素含有ポリマーの融点が100℃未満である場合および200℃を超える場合の何れにおいても、得られる樹脂組成物は、吸水性の低いものとならない。本発明において、フッ素含有ポリマーの「融点」とは、下記の方法により測定された温度をいう。

【0042】〔測定方法〕DSCを用い、30℃より、20℃/分の割合で昇温したときの融解の発熱ピークを検出し、そのピークトップ温度を融点とする。

【0043】(B)成分を構成するフッ素含有ポリマーとしては、(1)フッ化ビニリデンとヘキサフルオロア

ロピレンとの共重合体、(2)フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの三元共重合体などを挙げることができ、上記(2)の三元共重合体を(B)成分として使用することが特に好ましい。

【0044】フッ素含有ポリマーのフッ素含有割合は、50重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは68～76重量%とされる。フッ素含有割合が過小であると、得られる樹脂組成物の吸水率を下げる効果が少なくなり、また、得られる樹脂組成物の撓動性が低下する傾向にある。

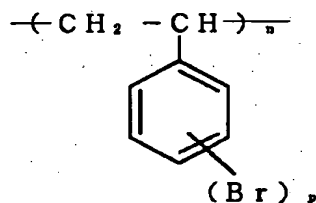
【0045】<(A)成分と(B)成分との含有割合>本発明の熱可塑性樹脂組成物における(A)成分と

(B)成分との含有割合としては、「(A)成分/(B)成分(重量比)」で70~99.99/30~0.01とされ、好ましくは90~99.99/10~0.01、更に好ましくは95~99.98/5~0.02、特に好ましくは97~99.95/3~0.05とされる。この比が70/30未満である樹脂組成物は、機械的強度が劣る。一方、この比が99.99/0.01を超える樹脂組成物は、吸水性の低いものとならず、これにより形成される成形品を高湿度環境下に放置すると、機械的強度が大きく低下したり、寸法が大きく変化したりする。

【0046】<(C)成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する(C)成分(無機充填材)としては、従来公知の無機充填材、例えば、繊維状、粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の種々の充填材が挙げられる。(C)成分の具体例としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、炭酸カルシウム、タルク、カタルボ、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ケイソウ土、クレイ、焼成クレイ、カオリン、マイカ(微細雲母)、粒状ガラス、ガラスフレーク、ガラスバルーン(中空ガラス)、せっこう、ベンガラ、金属繊維、二酸化チタン、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等の合成および天然鉱物ウイスキー、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、銅、ステンレス、酸化亜鉛、金属ウイスキー等が挙げられる。

【0047】これらのうち、ガラス繊維、炭素繊維、カオリン、マイカ、タルク、各種ウイスキーは、機械的強度の向上効果に優れていることから好ましく、ガラス繊維、カオリン、タルクは、経済性の点から特に好ましい。

一般式(II)



(式中、pは1~5の整数であり、nは2以上の整数である。)

【0054】(D)成分を構成する臭素化ポリスチレンは、臭素化スチレンを重合するか、またはポリスチレンを臭素化することにより製造される。以下、前者により得られる臭素化ポリスチレンを「ポリ臭素化スチレン」ともいい、後者により得られる臭素化ポリスチレンを「後臭素化ポリスチレン」ともいう。臭素化ポリスチレン中の臭素含有率は、40~75重量%であることが好

【0048】(C)成分として使用する無機充填材は、本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形性や物性を損なわない限りにおいて、表面処理が施されたものであってもよい。中でも、アミノシラン、アクリルシラン、ビニル、ウレタン、アクリルウレタン等に代表される化合物(収束剤等)による表面処理を施した無機充填材を好ましく用いることができる。

【0049】本発明の熱可塑性樹脂組成物における(C)成分の含有量としては、前記(A)成分と前記(B)成分との合計100重量部に対して、通常5~300重量部とされ、好ましくは5~200重量部、更に好ましくは5~150重量部とされる。(C)成分の含有量が5重量部未満では、充填材の添加効果である剛性や寸法安定性の向上効果を樹脂組成物に対して十分に付与することができない。一方、(C)成分の含有量が300重量部を超えると、得られる樹脂組成物の成形加工性が劣るものとなる。

【0050】<(D)成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する(D)成分(難燃剤)としては、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤等を挙げることができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。これらのうち、ハロゲン系難燃剤が好ましく、臭素系難燃剤が特に好ましい。

【0051】臭素系難燃剤の中で好ましいものは、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化エポキシオリゴマーを挙げることができ、臭素化ポリスチレンが特に好ましい。

【0052】(D)成分を構成する臭素化ポリスチレンとしては、下記一般式(II)で表される構造を有する化合物を挙げるができる。

【0053】

【化5】

ましく、更に好ましくは50~75重量%とされる。

【0055】臭素化ポリスチレンは、必要に応じて、臭素化スチレンまたはスチレンと共重合可能な単量体由来する構造単位を含んでもよい。かかる共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン、ヘキセン、ペンテン、メチルブテン、メチルペンテン、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸

ビニル等が挙げられ、これらのうち、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリルが好ましい。

【0056】臭素化ポリスチレンを製造するに際して、官能基含有ビニル単量体を使用することもできる。かかる官能基含有ビニル単量体は、臭素化スチレンと共重合させるために使用してもよいし、臭素化ポリスチレンの末端等を修飾するために使用してもよい。官能基含有ビニル単量体の有する官能基としては、カルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基、エポキシ基を挙げることができる。官能基含有ビニル単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ビニルオキサゾリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0057】(D)成分を構成する臭素化ポリスチレンの重量平均分子量(Mw)としては、特に制限はないが、5,000~500,000であることが好ましく、更に好ましくは10,000~300,000とされる。この重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として、当該臭素化ポリスチレンを1mg/mlの濃度に溶解させ、流量1.0ml/分、温度36~40℃の条件で測定することにより、ポリスチレン換算の重量平均分子量として得ることができる。

【0058】(D)成分を構成する臭素化ポリスチレンの具体例を下記表1に示す。

【0059】

【表1】

		臭素含有率 (wt%)	数平均分子量 Mn	Mw Mn
D-1	ポリ臭素化スチレン (ジプロモスチレンの重合体)	59 ~ 61	21,000	1.86
D-2	ポリ臭素化スチレン (ジプロモスチレン：トリプロモスチレン=2：8(重量比)の共重合体)	68	30,000	2.13
D-3	変性ポリ臭素化スチレン (無水マレイン酸：ジプロモスチレン=2：98(重量比)の共重合体)	60	52,000	1.92
D-4	後臭素化ポリスチレン	67	84,000	2.39
D-5	後臭素化ポリスチレン	58	32,000	6.12
D-6	後臭素化ポリスチレン	59	120,000	3.30

【0060】上記表1に示した臭素化ポリスチレンのうち、臭素化スチレンを重合して得られるポリ臭素化スチレンであるD-1、D-2、D-3が好ましい。(D)成分としてポリ臭素化スチレンを使用することにより、一段と優れた効果(難燃性の効果)が得られる。

【0061】本発明の熱可塑性樹脂組成物における(D)成分の含有量としては、前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分との合計量100重量部に対して、通常5~70重量部とされ、好ましくは10~60重量部とされる。(D)成分の含有量が5重量部未満では、難燃剤の添加効果である耐燃焼性を樹脂組成物に対して十分に付与することができない。一方、(D)成分の含有量が70重量部を超えると、得られる樹脂組成物の機械的強度および耐ブリスター性が低下する。

【0062】<(E)成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物を構成する(E)成分(難燃助剤)としては、周期律表第Va族の金属化合物及び他の金属化合物を挙げることができる。ここに、周期律表第Va族の金属化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等のアンチモン化合物が挙げられる。また、他の金属化合物としては、酸化ホウ素、酸化ジル

コニウム、酸化鉄、酸化亜鉛等が挙げられる。これらの金属化合物は、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、第Va族の金属化合物であるアンチモン化合物が好ましく、三酸化アンチモンが特に好ましい。

【0063】本発明の熱可塑性樹脂組成物における(E)成分の含有量としては、前記(A)成分と前記(B)成分と前記(C)成分との合計量100重量部に対して、通常0~50重量部とされ、好ましくは1~30重量部とされる。(E)成分の含有量が50重量部を超えると、得られる樹脂組成物の機械的強度が低下する。

【0064】<その他の成分>本発明の熱可塑性樹脂組成物には、要求される特性等に応じて、その成形性及び物性を損なわない限りにおいて、上記(A)成分~(E)成分以外の任意成分を添加含有させることができる。かかる任意成分としては、顔料、染料、紫外線吸収剤、耐候剤、滑剤、結晶核剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、疎水性ゼオライト、ハイドロタルサイト、ホウ酸亜鉛等を例示することができる。

【0065】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の耐熱

性を向上させることを目的として、ヨウ化銅等の銅化合物、芳香族アミン化合物、ヒンダードフェノール化合物、有機リン化合物、硫黄化合物等の酸化防止剤あるいは熱安定剤を添加含有させることができる。

【0066】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、他の樹脂成分として、ABS樹脂、AS樹脂、PTFE、アラミド繊維、ポリエチレン、エチレン含有共重合体、ポリプロピレン、プロピレン含有共重合体、ポリスチレン、スチレン含有共重合体等の熱可塑性樹脂を含有させることができる。これらの熱可塑性樹脂は、カルボキシ基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等の官能基で変性されたものでもよい。

【0067】また、ゴム、エラストマー成分として、無水マレイン酸で変性されたエチレン-プロピレン共重合体、水添ブタジエン系ゴム、水添スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等を含有させることもできる。

【0068】＜製造方法＞本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)成分及び(B)成分、必要に応じて含有される(C)成分～(E)成分並びにその他の成分を、混練機を用いて熔融混練することによって製造することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するために使用する混練機としては、押出機、ニーダー、ロール、ブラベンダー、パンバリーミキサー、連続ニーダーを挙げることができ、これらを組み合わせて使用することも可能である。これらのうち、押出機が好ましく、特に二軸押出機が好ましい。

【0069】本発明の熱可塑性樹脂組成物の構成成分を混練機内に投入して混練する方法としては、(i)すべての成分の全量を一括して投入して混練する方法、(ii)一部の成分を1回または複数回に分けて投入して混練した後、残りの成分を1回または複数回に分けて投入して混練する方法、(iii)すべての成分の一部を1回または複数回に分けて投入して混練した後、すべての成分の残部を1回または複数回に分けて投入して混練する方法等を例示することができる。

【0070】＜成形方法＞本発明の熱可塑性樹脂組成物は、任意の成形方法、例えば、射出成形、圧縮成形、真空成形、シート成形、フィルム成形、インジェクションプレス成形、ブロー成形、異型押出成形、二色成形、サーモエレクト成形、インサート成形、アウトサート成形等によって成形することができる。

【0071】＜用途＞本発明の熱可塑性樹脂組成物は、優れた性能を有することから、電機・電子、車輛、家電、建築、サニタリー、スポーツ、雑貨等の幅広い分野で使用することができる。具体的には、コネクタ、スイッチ、センサー、ソケット、コンデンサー、ジャック、ヒューズホルダー、リレー、コイルボビン、抵抗器、ICやLEDのハウジング、ギア、ベアリングリテーナー、スプリングホルダー、チェーンテンショナー、

ワッシャー、ウォームホイール、ベルト、フィルター、各種ハウジング、オートテンショナー及びウエイトローラー、ブレーカーパーツ、クラッチパーツ等が挙げられる。中でも、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特に表面実装方式に対応のコネクタ、スイッチ、センサー、抵抗器、リレー、コンデンサー、ソケット、ジャック、ヒューズホルダー、コイルボビン、ICやLEDのハウジング等に有用である。

【0072】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の「%」及び「部」は、特に断らない限り、「重量%」及び「重量部」を意味する。

【0073】〔調製例A1〕(A)成分として、ポリアミド4, 6樹脂「STANYL (KS200)」(オランダDSM社製)を用意した。これを「(A-1)成分」とする。この(A-1)成分の融点(T_m)は300℃であった。

【0074】〔調製例A2〕(A)成分として、1, 9-ノナンジアミンと、テレフタル酸と、安息香酸(末端封止剤)とを重縮合して得られるポリアミド9, T樹脂を用意した。これを「(A-2)成分」とする。この(A-2)成分は、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度(η)が1.15であり、融点(T_m)は315℃であった。

【0075】〔調製例B1〕(B)成分として、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンからなるターポリマー「ホスタモントVP FN 901」(クラリアントジャパン(株)製)を用意した。この(B)成分の融点は126℃である。

【0076】〔調製例C1〕(C)成分として、繊維径10 μ m、長さ3mmのガラス繊維チョップストランドをウレタン系収束剤および γ -アミノプロピルトリメトキシシランで処理して得られた繊維状充填材を用意した。

【0077】〔調製例D1〕(D)成分(難燃剤)として、ポリ臭素化スチレン「PDBS-80」(グレートレークス ケミカル社製、臭素含有率59重量%, $M_n=21000$, $M_w/M_n=1.86$)を用意した。

【0078】〔調製例E1〕(E)成分(難燃助剤)として、三酸化アンチモン「PATOX-C」(日本精工(株)製)を用意した。

【0079】＜実施例1～2および比較例1, 比較例5＞下記表2に示す配合処方に従って、(A)成分および(B)成分をタンブラーにて均一に混合した後、スクリーンに二段の混練ブロックを有し、第1の混練ブロックと第2の混練ブロックとの間に途中フィード口を有する二軸押出機(44mm ϕ)を用い、上記の混合物を押出機の根本から供給し、真空バントを引きながら熔融混練

し、ペレット化した。得られたペレットを除湿乾燥機で十分に乾燥した後、射出成形機を用いて所定の試験片（性能評価用の試験片）を作製した。

【0080】＜実施例3および比較例2＞下記表2に示す配合処方に従って、(A)成分および(B)成分をタンブラーにて均一に混合した後、前記二軸押出機（44mmφ）を用い、上記の混合物を押出機の根本から供給するとともに、(C)成分を途中フィード口より供給し、真空ベントを引きながら熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを除湿乾燥機で十分に乾燥した後、射出成形機を用いて所定の試験片（性能評価用の試験片）を作製した。

【0081】＜実施例4～7および比較例3～4＞下記表2に示す配合処方に従って、(A)成分、(B)成分、(D)成分及び(E)成分をタンブラーにて均一に混合した後、前記二軸押出機（44mmφ）を用い、上記の混合物を押出機の根本から供給するとともに、(C)成分を途中フィード口より供給し、真空ベントを引きながら熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットを除湿乾燥機で十分に乾燥した後、射出成形機を用いて所定の試験片（性能評価用の試験片）を作製した。

【0082】＜樹脂組成物の評価＞実施例1～7により得られた本発明の樹脂組成物、および比較例1～5によ

$$\text{吸水率（24時間経過後）} = [(W_{24} - W_0) / W_0] \times 100$$

$$\text{吸水率（48時間経過後）} = [(W_{48} - W_0) / W_0] \times 100$$

$$\text{吸水率（72時間経過後）} = [(W_{72} - W_0) / W_0] \times 100$$

【0087】〔寸法変化率〕射出成形により作製した乾燥状態の試験片（長さ127mm、幅12.7mm、厚さ0.8mm）を、乾燥状態で24時間放置した後、温度70℃、相対湿度62%に調湿された恒温恒湿器内に放置し、吸水による重量増加が認められなくなった時点（飽和吸水時）における当該試験片の長さ〔L（mm）〕を測定し、下記の式に従って寸法変化率（増加率）を算出した。

【0088】

【数2】

り得られた比較用の樹脂組成物の各々について、(1)引張強度を測定して初期の機械的強度を評価し、(2)吸水後の引張強度を測定して機械的強度の保持性を評価し、(3)吸水率を測定して吸水性を評価し、(4)飽和吸水時の寸法変化率を測定して寸法安定性を評価し、(5)比摩耗量を測定して摺動性を評価した。結果を併せて表2に示す。なお、測定ないし評価方法は以下のとおりである。

【0083】〔機械的強度（初期値）〕ASTM D638に準じて引張強度を測定した。

【0084】〔機械的強度（吸水後）〕機械的強度（初期値）の測定に使用したものと同様の試験片を、温度70℃、相対湿度62%に調湿された恒温恒湿器内に24時間放置した後、引張強度を測定した。

【0085】〔吸水率〕射出成形により作製した乾燥状態の試験片（長さ127mm、幅12.7mm、厚さ0.8mm）を、温度70℃、相対湿度62%に調湿された恒温恒湿器内に放置し、当該試験片の乾燥重量〔W₀〕、24時間放置後の重量〔W₂₄〕、48時間放置後の重量〔W₄₈〕、72時間放置後の重量〔W₇₂〕を測定し、下記の式に従って吸水率を求めた。

【0086】

【数1】

$$\text{寸法変化率} = [(L - 127) / 127] \times 100$$

【0089】〔比摩耗量〕射出成形により作製した中空円筒状試験片（外径25.6mm、内径20.0mm、高さ15mm）と、相手材として同一形状の炭素鋼（S45C）とを用意し、「鈴木式摩擦・摩耗試験機」を用い、面圧0.2〔MPa〕、速度50cm/sec、走行距離20mの条件で摺動試験を行い、自材の比摩耗量（mm³/N・km）を測定した。

【0090】

【表2】

	配合割合〔部〕						評価結果						
	(A)成分		(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(E) 成分	引張強度 〔MPa〕		吸水率〔%〕			飽和吸水 時の吸水 寸法変化 率〔%〕	撓動性 $\frac{mm^2}{N \cdot km}$
	種類	量					吸水前	吸水後	24時間 経過後	48時間 経過後	72時間 経過後		
実施例 1	A-1	99.900	0.100	-	-	-	100	86	1.4	2.0	2.3	0.75	3.1×10^{-3}
実施例 2	A-1	98.000	2.000	-	-	-	100	88	1.2	1.7	2.0	0.72	2.9×10^{-3}
比較例 1	A-1	99.999	0.001	-	-	-	100	84	1.5	2.1	2.5	0.80	4.4×10^{-3}
実施例 3	A-1	98.000	2.000	42.8	-	-	200	185	0.8	1.1	1.3	0.13	2.9×10^{-3}
比較例 2	A-1	99.999	0.001	42.8	-	-	200	180	1.0	1.4	1.7	0.15	4.5×10^{-3}
実施例 4	A-1	98.000	2.000	71.26	52.26	14.25	180	173	0.4	0.6	0.7	0.14	9.4×10^{-3}
実施例 5	A-1	99.500	0.500	71.26	52.26	14.25	180	172	0.4	0.6	0.7	0.13	11.2×10^{-3}
比較例 3	A-1	99.999	0.001	71.26	52.26	14.25	180	170	0.5	0.7	0.8	0.15	18.7×10^{-3}
実施例 6	A-2	98.000	2.000	71.26	52.26	14.25	150	150	0.0	0.1	0.1	0.01	21.3×10^{-3}
実施例 7	A-2	99.500	0.500	71.26	52.26	14.25	150	150	0.0	0.1	0.1	0.01	25.6×10^{-3}
比較例 4	A-2	99.999	0.001	71.26	52.26	14.25	150	148	0.1	0.1	0.1	0.02	42.7×10^{-3}
比較例 5	A-1	60.000	40.000	-	-	-	45	40	0.75	1.0	1.2	0.15	4.5×10^{-3}

【0091】表2に示す結果から、実施例1～2／実施例3／実施例4～5／実施例6～7に係る樹脂組成物は、比較例1／比較例2／比較例3／比較例4に係る樹脂組成物と比較して、吸水後の引張強度（機械的強度の保持率）が高く、吸水率が低く、飽和吸水時の寸法変化率が低くて寸法安定性に優れ、比摩耗量が少なく撓動性に優れている。

【0092】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、機械的強度が高く、撓動性に優れているとともに、吸水性が低く、これにより形成される成形品を高湿度環境下に放置しても、初期の機械的強度を高い割合で保持し、当該成形品の寸法安定性にも優れている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード(参考)

C O 8 L 101/04

C O 8 L 101/04

Fターム(参考) 4J002 BC113 BD142 BD152 BD162

CD123 CF061 CF071 CF141

CF161 CF181 CH073 CL031

CL051 CL061 CL081 CN011

DA016 DA026 DA066 DA076

DA086 DA096 DE076 DE097

DE106 DE107 DE117 DE127

DE136 DE146 DE186 DE187

DE236 DG056 DJ006 DJ016

DJ026 DJ036 DJ046 DJ056

DK006 DK007 DL006 FA016

FA046 FA066 FA106 FD132

FD133 FD137 GD05 GM00

GM01 GM02 GQ00